

**O 235 725**  
**A2**



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 87102571.4

⑫ Int. Cl.4: **C 07 D 401/06, C 07 D 417/06,**  
**C 07 D 403/06, C 07 D 277/32,**  
**C 07 D 413/06, A 01 N 43/50,**  
**A 01 N 43/78, A 01 N 43/60,**  
**A 01 N 43/40, A 01 N 43/56,**  
**A 01 N 43/76**

⑭ Anmeldetag: 24.02.87

⑮ Priorität: 07.03.86 JP 48629/86

⑯ Anmelder: NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K.K.,  
No.4, 2-chome, Nihonbashi Honcho Chuo-ku,  
Tokyo 103 (JP)

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 09.09.87  
Patentblatt 87/37

⑰ Erfinder: Shiokawa, Kozo, 210-6 Shukugawara Tama-ku,  
Kawasaki-shi Kanagawa-ken (JP)  
Erfinder: Tsuboi, Shinichi, 3-26-1, Hirayama, Hino-shi  
Tokyo (JP)  
Erfinder: Kagabu, Shinzo, 1768-Sagiyama, Gifu-chi  
Gifu-ken (JP)  
Erfinder: Sasaki, Shoko, 1-7-3, Higashi-Hirayama,  
Hino-shi Tokyo (JP)  
Erfinder: Moriya, Kolchi, 39-15, Namiki-cho, Hachioji-shi  
Tokyo (JP)  
Erfinder: Hattori, Yumi, 598, Kobiki-cho, Hachioji-shi  
Tokyo (JP)

⑯ Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE ES FR GB GR  
IT LI NL

⑰ Vertreter: Ernst, Hilmar, Dr. et al, Bayer AG  
Konzernverwaltung RP Patentabteilung,  
D-5090 Leverkusen, Bayerwerk (DE)

### ⑲ Neue heterocyclische Verbindungen.

⑳ Es werden neue heterocyclische Verbindungen der Formel (I)



Z eine gegebenenfalls substituierte 5- oder 6gliedrige heterocyclische Gruppe, die wenigstens zwei aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählte Hetero-Atome enthält, oder eine gegebenenfalls substituierte 3- oder 4-Pyridyl-Gruppe bezeichnet.

Die oben bezeichneten neuen heterocyclischen Verbindungen der Formel (I) weisen sehr stark ausgeprägte Eigenschaften auf.

**A2**

bereitgestellt, in der  
R<sup>1</sup> ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet,  
A eine Ethylen-Gruppe, die durch Alkyl substituiert sein kann,  
oder eine Trimethylen-Gruppe, die durch Alkyl substituiert sein  
kann, bezeichnet,  
X ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom oder die Gruppe

$-\text{N}-\text{R}^2$  oder  $-\text{CH}-\text{R}^3$  bezeichnet, worin

R<sup>2</sup> ein Wasserstoff-Atom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, eine Alkenyl-, eine Alkinyl- oder eine Acyl-Gruppe  
bezeichnet und  
R<sup>3</sup> ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet,  
und

**EP**

- 1 -

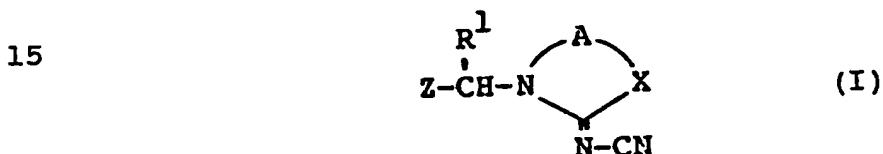
Er-hei  
(I)

Neue heterocyclische Verbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue heterocyclische Verbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide.

5 Es ist bereits bekannt, daß bestimmte cycloimino-substituierte heterocyclische Verbindungen als Zwischenprodukte für fungizide, antidiabetische, viruzide, tranquilisierende oder diuretische aktive Substanzen (siehe die DE-OS 2 205 745) und auch als Antiulcus-Mittel (siehe 10 die DE-OS 3 409 801) verwendbar sind.

Es wurden nun neue heterocyclische Verbindungen der Formel (I)



20 gefunden, in der  
R¹ ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet,  
A eine Ethylen-Gruppe, die durch Alkyl substituiert sein kann, oder eine Trimethylen-Gruppe, die durch Alkyl substituiert sein kann, bezeichnet,

X ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom oder die Gruppe  
 $-\overset{\cdot}{N}-R^2$  oder  $-\overset{\cdot}{C}H-R^3$  bezeichnet, worin  
 5  $R^2$  ein Wasserstoff-Atom oder eine gegebenenfalls  
 substituierte Alkyl-, eine Alkenyl-, eine  
 Alkinyl- oder eine Acyl-Gruppe bezeichnet und  
 $R^3$  ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe  
 bezeichnet, und

10 Z eine gegebenenfalls substituierte 5- oder 6-gliedri-  
 ge heterocyclische Gruppe, die wenigstens zwei aus  
 Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausge-  
 wählte Hetero-Atome enthält, oder eine gegebenen-  
 falls substituierte 3- oder 4-Pyridyl-Gruppe be-  
 zeichnet.

15 Die Verbindungen der Formel (I) werden mit Hilfe eines  
 Verfahrens erhalten, bei dem

a) Verbindungen der Formel (II)

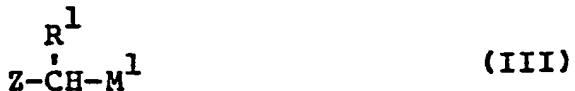
20



25

in der A und X die angegebenen Bedeutungen haben,  
 mit Verbindungen der Formel (III)

30



35

in der  $R^1$  und Z die oben angegebenen Bedeutungen  
 haben und  $M^1$  für ein Halogen-Atom oder die Gruppe  
 $-OSO_2-M^2$  steht, in der  $M^2$  eine niedere Alkyl-Gruppe  
 oder eine Aryl-Gruppe bezeichnet,

in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt werden oder,

5 b) in dem Fall, in dem X in der Formel (I) ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom oder die Gruppe  $-\overset{\prime}{N}-R^4$  bezeichnet, in der  $R^4$  für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, die substituiert sein kann, eine Alkenyl-Gruppe oder eine Alkinyl-Gruppe steht, wobei in diesem Fall in der nachstehenden Formel (IV) X durch das Symbol  $X^1$  ersetzt ist,  
10 Verbindungen der Formel (IV)



15

in der  $R^1$ , A, Z und  $X^1$  die angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der Formel (V)

20



25

in der  $R'$  eine niedere Alkyl-Gruppe oder eine Benzyl-Gruppe bezeichnet oder zwei  $R'$ -Gruppen zusammen eine niedere Alkylen-Gruppe mit wenigstens zwei Kohlenstoff-Atomen bezeichnen und zusammen mit den benachbarten Schwefel-Atomen einen Ring bilden können,

30

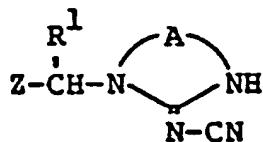
in Gegenwart inerter Lösungsmittel umgesetzt werden oder,

35

c) in dem Fall, in dem X in der Formel (I) die Gruppe  $-\overset{\prime}{N}-R^2$  bezeichnet, in der  $R^2$  für eine Acyl-Gruppe steht, die substituiert sein kann, wobei in diesem

Fall in der nachstehenden Formel (VI)  $R^2$  durch das  
Symbol  $R^5$  ersetzt ist,  
Verbindungen der Formel (Ib)

5



(Ib)

10

in der  $R^1$ , A und Z die oben angegebenen Bedeutungen  
haben, mit Verbindungen der Formel (VI)

$R^5$ -Hal

(VI)

15

in der  $R^5$  die oben angegebene Bedeutung hat und Hal  
ein Halogen-Atom bezeichnet,  
in Gegenwart inerter Lösungsmittel und einer Base  
umgesetzt werden.

20

Die neuen heterocyclischen Verbindungen der Formel (I)  
zeigen starke insektizide Eigenschaften.

25

Überraschenderweise zeigen die neuen heterocyclischen  
Verbindungen gemäß der Erfindung eine wesentlich größere  
insektizide Wirkung als diejenigen, die aus dem oben  
angeführten Stand der Technik bekannt sind, und insbeson-  
dere entfalten die Verbindungen eine außerordentlich stark  
überlegene Wirksamkeit als Insektizide gegen stechende  
und saugende Insekten, wie sie typisch durch Insekten der  
30 Gattung Hemiptera repräsentiert werden, etwa durch Blatt-  
läuse, Laternenträger, Wanzen und Heuschrecken, die in-  
folge einer Langzeit-Anwendung Resistenz gegen Organo-  
phosphat- und Carbamat-Insektizide erworben haben.

30

35

Von den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sind bevorzugte Verbindungen diejenigen, in denen R<sup>1</sup> ein Wasserstoff-Atom oder eine Methyl-Gruppe bezeichnet,

5      A      eine Ethylen-Gruppe, die durch Methyl substituiert sein kann, oder eine Trimethylen-Gruppe, die durch Methyl substituiert sein kann, bezeichnet,

10     X      ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom oder die Gruppe -N-R<sup>2</sup> oder -CH-R<sup>3</sup> bezeichnet, worin R<sup>2</sup> ein Wasserstoff-Atom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-Gruppe, die durch einen aus Halogenen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-Gruppen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio-Gruppen und Cyano ausgewählten Substituenten substituiert sein kann, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenyl-Gruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkinyl-Gruppe, eine Pyridylmethyl-Gruppe, die durch Halogen und/oder Methyl substituiert sein kann, eine Benzyl-Gruppe, die durch Halogen und/oder Methyl substituiert sein kann, eine Formyl-Gruppe, eine Alkylcarbonyl-Gruppe mit 1 bis 2-Kohlenstoff-Atomen in der Alkyl-Struktureinheit, die durch Halogen substituiert sein kann, eine Phenylcarbonyl-Gruppe, die durch Halogen und/oder Methyl substituiert sein kann, eine Alkoxy- oder Alkylthiocarbonyl-Gruppe mit 1 bis 25     4-Kohlenstoff-Atomen in der Alkyl-Struktureinheit, eine Phenoxy carbonyl-Gruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylsulfonyl-Gruppe, die durch Halogen substituiert sein kann, oder eine Phenylsulfonyl-Gruppe, die durch Methyl substituiert sein kann, bezeichnet und 30     R<sup>3</sup>     ein Wasserstoff-Atom bezeichnet, und 35     Z      eine 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe, die zwei oder drei aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählte Hetero-Atome enthält, von denen wenigstens eines ein Stickstoff-Atom ist, oder

eine 3-Pyridyl-Gruppe bezeichnet, wobei die heterocyclische Gruppe und die 3-Pyridyl-Gruppe gegebenenfalls durch wenigstens einen aus Halogen-Atomen, Alkyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, 5 Alkoxy-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkylthio-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Halogenoalkyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Halogenoalkoxy-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkylsulfonyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, der Cyano-Gruppe und der Nitro-10 Gruppe ausgewählten Substituenten substituiert sind.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen der Formel (I) sind diejenigen, in denen 15  $R^1$  ein Wasserstoff-Atom bezeichnet, A eine Ethylen- oder Trimethylen-Gruppe bezeichnet, X ein Schwefel-Atom oder die Gruppe -NH bezeichnet und Z eine 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe, die 20 zwei aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählte Hetero-Atome enthält, von denen wenigstens eines ein Stickstoff-Atom ist, oder eine 3-Pyridyl-Gruppe bezeichnet, wobei die heterocyclische Gruppe und die 3-Pyridyl-Gruppe gegebenenfalls durch wenigstens einen aus dem Fluor-Atom, dem 25 Chlor-Atom, dem Brom-Atom, der Methyl-Gruppe, der Methoxy-Gruppe, der Methylthio-Gruppe, der Trifluoromethyl-Gruppe, der Trifluoromethoxy-Gruppe, der Methylsulfonyl-Gruppe, der Cyano-Gruppe und der Nitro-Gruppe ausgewählten Substituenten substituiert 30 sind.

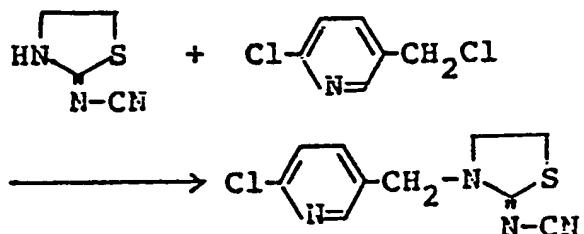
Die 3-Pyridyl-Gruppe in der Definition von Z ist mit 5-Pyridyl strukturell synonym.

35 Zu speziellen Beispielen der Verbindungen der Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung zählen insbesondere

1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin,  
 1-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin,  
 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminotetrahydro-  
 pyrimidin,  
 5 1-(2-Methyl-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin,  
 1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin,  
 1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoiminotetrahydro-  
 pyrimidin,  
 10 1-(2-Methyl-5-pyrazinylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin,  
 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminothiazolidin,  
 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminotetrahydro-2H-  
 1,3-thiazin,  
 1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoiminothiazolidin,  
 1-(2-Methyl-5-pyrazinylmethyl)-2-cyanoiminothiazolidin,  
 15 1-(2-Methyl-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoiminothiazolidin  
 und  
 1-(1,2,5-Thiadiazol-3-yl)-2-cyanoiminothiazolidin.

20 Wenn in dem Verfahren a) zur Herstellung der Verbindung  
 der Formel (I) 2-Nitroiminothiazolidin und 2-Chloro-5-  
 pyridylmethylchlorid als Ausgangsstoffe eingesetzt  
 werden, wird die Reaktion durch das folgende Reaktions-  
 schema dargestellt:

25



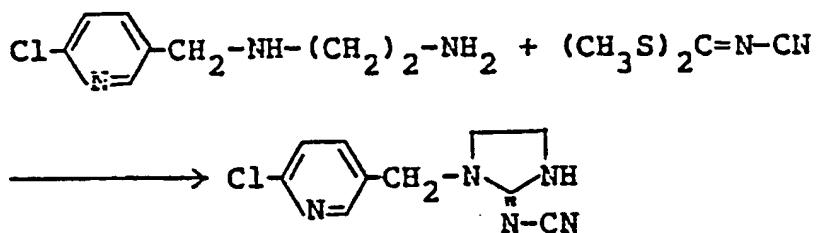
30

35

Wenn N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin und Di-  
 methylcyanodithioimidcarbonat als Ausgangsstoffe in dem  
 Verfahren b) zur Herstellung der Verbindung der Formel

(I) eingesetzt werden, wird die Reaktion durch das folgende Reaktionsschema dargestellt:

5

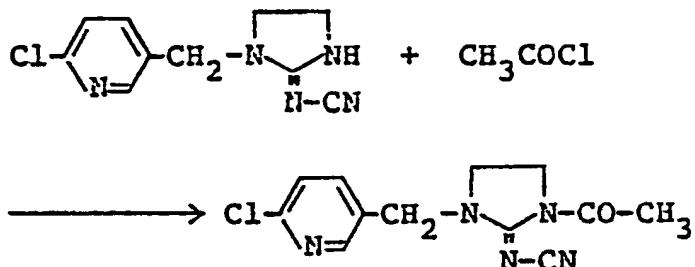


10

Wenn 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin und Acetylchlorid als Ausgangsstoffe in dem Verfahren c) zur Herstellung der Verbindung der Formel (I) eingesetzt werden, wird die Reaktion durch das folgende Reaktionsschema dargestellt:

15

20



25

In dem Verfahren a) wird als Ausgangsverbindung der Formel (II) wie vorne definiert, eingesetzt.

30

Die Verbindungen der Formel (II) umfassen auch bekannte Verbindungen.

35

2-Cyanoiminoimidazolidin und 2-Cyanoiminotetrahydropyridin sind in J. Org. Chem., Band 38, Seiten 155-156, beschrieben und sind leicht durch die Reaktion von Dimethylcyanodithioimidocarbonat mit Ethylen diamin oder

Trimethylendiamin erhältlich. In gleicher Weise liefert die Umsetzung mit Ethylenediamin oder Trimethylendiamin, die mit anderen Substituenten als Acyl N-substituiert sind, das entsprechende 3-substituierte 2-Cyanoiminoimidazolidin oder 3-substituierte 2-Cyanoiminotetrahydropyrimidin.

5

Bei Einsatz von Aminoalkoholen an Stelle der Alkylen-diamine erhält man die entsprechenden Oxazolidine oder 10 Oxazin-Derivate (JP-OS 91064/1973).

10

15

2-Cyanoiminothiazolidin ist in Arch. Pharm., Band 305, Seiten 731-737, beschrieben. In gleicher Weise ergibt die Reaktion von 2-Aminopropanthiol mit Dimethylcyano-dithioimidocarbonat 2-Cyanoiminotetrahydro-1,3-thiazin.

20

2-Cyanoiminopyrrolidin ist in Khim. Farm. Zh., Band 19, Seiten 154-158, beschrieben und kann leicht durch Reaktion von 2-Methoxypyrrolin-2 und Cyanamid erhalten werden. In ähnlicher Weise wird 2-Cyanoiminopiperidin aus 2-Methoxy-3,4,5,6-tetrahydropyridin mit Cyanamid erhalten.

25

In gleicher Weise sind als Ausgangsverbindungen der Formel (III) solche auf der Grundlage der obigen Definitionen für R<sup>1</sup>, Z und M<sup>1</sup> zu verstehen. M<sup>1</sup> steht insgesondere für ein Chlor- oder Brom-Atom.

30

Die Verbindungen der Formel (III) sind in den Japanischen Patentanmeldungen 18627/1985, 18628/1985 und 106853/1985, die von der Anmelderin der vorliegenden Erfindung eingereicht wurden, beschrieben. Zu speziellen Beispielen dieser vorgenannten Anmeldungen zählen

35

2-Fluoro-5-pyridylmethylchlorid,

2-Chloro-5-pyridylmethylchlorid,

2-Bromo-5-pyridylmethylchlorid,  
2-Methyl-5-pyridylmethylchlorid,  
2-Chloro-5-thiazolylmethylchlorid,  
2-Methyl-5-pyrazinylmethylchlorid,  
5 2-Methyl-5-oxazolylmethylchlorid,  
1,2,5-Thiadiazol-3-ylmethylchlorid,  
3-Methyl-5-isoxazolylmethylchlorid und  
2-Chloro-5-pyrimidinylmethylchlorid.

10 In dem Verfahren b) sind als Ausgangsverbindungen der Formel (IV) solche auf der Grundlage der Definitionen für R<sup>1</sup>, A und Z zu verstehen..

15 Die Verbindungen der Formel (IV) sind in den Japanischen Patentanmeldungen 18627/1985, 18628/1985, 23683/1985, 106853/1985 und 219082/1985 beschrieben. Zu speziellen Beispielen zählen

20 N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,  
N-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,  
N-(2-Methyl-5-pyridylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin,  
25 N-(2-Methyl-5-thiazolylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin und  
N-(2-Methyl-5-pyrazinylmethyl)ethylendiamin oder -trimethylendiamin.

30 Andere Beispiele umfassen  
2-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)aminoethanthiol,  
3-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)aminopropanthiol,  
2-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)aminoethanthiol und  
2-(2-Methyl-5-pyrazinylmethyl)aminoethanthiol.

35

Die Ausgangsverbindungen der Formel (V) sind in J. Org. Chem., Band 32, Seiten 1566-1572, beschrieben.

5 Beim Verfahren c) werden die Ausgangsverbindungen der Formel (Ib) von den Verbindungen der Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung umfaßt, die mittels der Verfahren a) oder b) hergestellt werden können.

10 Die Ausgangsverbindungen der Formel (VI) sind auf dem Gebiet der organischen Chemie wohlbekannt, und spezielle Beispiele dafür umfassen Propionylchlorid, Acetylchlorid, Chloroacetylchlorid, Methylsulfonylchlorid, p-Toluolsulfonsäurechlorid und Methoxycarbonylchlorid.

15 Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens a) werden geeignete Verdünnungsmittel verwendet, wobei praktisch sämtliche inerten organischen Lösungsmittel eingesetzt werden können.

20 Zu Beispielen für die einsetzbaren Verdünnungsmittel zählen aliphatische, alicyclische oder aromatische (gegebenenfalls chlorierte) Kohlenwasserstoffe wie Hexan, Cyclohexan, Petrolether, Ligroin, Benzol, Toluol, Xylol, Methylenchlorid, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Ethylenchlorid, Trichloroethylen und Chlorbenzol; Ether wie 25 Diethylether, Methylethylether, Di-isopropylether, Di-butylether, Propylenoxid, Dioxan und Tetrahydrofuran; Ketone wie Aceton, Methylethylketon und Methylisobutylketon; Nitrile wie Acetonitril, Propionitril und Acrylnitril; Ester wie Ethylacetat und Amylacetat; Säureamide wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid; und Sulfone wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

30 Die Reaktion des Verfahrens a) kann in Gegenwart einer Base durchgeführt werden. Beispiele für die Base sind

Alkalimetallhydride wie Natriumhydrid und Kaliumhydrid und Hydroxide und Carbonate von Alkalimetallen.

Das Verfahren a) kann in einem weiten Temperaturbereich  
5 durchgeführt werden, beispielsweise zwischen etwa 0 °C und etwa 100 °C, vorzugsweise zwischen etwa 10 °C und etwa 80 °C. Die Reaktion wird zweckmäßigerweise unter Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch kann auch bei vermindertem Druck gearbeitet werden.

10 Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens a) wird beispielsweise 1 Mol der Verbindungen der Formel (II) mit 1 bis etwa 1,2 Mol, vorzugsweise 1 bis etwa 1,1 Mol, der Verbindungen der Formel (III) in einem inerten Lösungsmittel wie Dimethylformamid in Anwesenheit einer Base umgesetzt, wodurch die gewünschte Verbindung der Formel (I) erhalten wird.

20 Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens b) zählen zu den geeigneten Verdünnungsmitteln Wasser und Alkohole zusätzlich zu den für das Verfahren a) genannten Lösungsmitteln.

25 Das Verfahren b) kann in einem weiten Temperaturbereich durchgeführt werden, beispielsweise zwischen 0 °C und dem Siedepunkt der Reaktionsmischung, vorzugsweise zwischen etwa 0 °C und etwa 100 °C. Vorzugsweise wird die Reaktion unter Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch kann sie auch unter erhöhtem oder vermindertem Druck durchgeführt werden.

Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens b) wird beispielsweise 1 Mol der Verbindung der Formel (IV) mit 1 bis etwa 1,2 Mol vorzugsweise 1 bis etwa 1,1 Mol, der

Verbindungen der Formel (V) in einem inerten Lösungsmittel wie einem Alkohol (z.B. Methanol oder Ethanol) umgesetzt, bis die Mercaptan-Entwicklung aufhört, wodurch die gewünschte neue Verbindung der Formel (I) erhalten wird.

5

Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens c) können als geeignete Verdünnungsmittel die gleichen wie die oben für Verfahren a) genannten eingesetzt werden. Verfahren c) kann in 10 Gegenwart einer Base durchgeführt werden. Die gleichen Alkalimetallhydride, wie sie oben für Verfahren a) genannt wurden, seien als Beispiele für die Basen erwähnt.

Das Verfahren c) kann in einem weiten Temperaturbereich 15 durchgeführt werden, beispielsweise zwischen 0 °C und dem Siedepunkt der Mischung, vorzugsweise zwischen 0 °C und 100 °C. Zweckmäßigerweise wird die Reaktion unter Atmosphärendruck durchgeführt, jedoch kann sie auch unter Bedingungen erhöhten oder verminderten Drucks durchgeführt werden.

20 Die Verbindungen der Formel (I) gemäß der vorliegenden Erfindung können in Form von Salzen vorliegen, etwa als Salze anorganischer Säuren, Sulfonate, Salze organischer Säuren und Metall-Salze. Dementsprechend sind als neue heterocyclische Verbindungen der Formel (I) in der vorliegenden Erfindung ebenso auch die Salze dieser Verbindungen zu verstehen.

30 Die aktiven Verbindungen werden von Pflanzen gut vertragen, haben einen günstigen Wert der Toxizität gegenüber warmblütigen Tieren und lassen sich einsetzen zur Bekämpfung von Arthropoden-Schädlingen, insbesondere von Insekten, die in der Land- und Forstwirtschaft auftreten, 35 zum Schutz von Lagerprodukten und Materialien und auf dem

Gebiet der Hygiene. Sie sind gegenüber normal empfindlichen und resistenten Species sowie gegen alle oder einige Entwicklungsstadien aktiv. Zu den oben genannten Schädlingen zählen:

5

Aus der Klasse der Isopoda beispielsweise  
Oniscus asellus,  
Armadillidium vulgare und  
Porcellio scaber;

10

aus der Klasse der Diplopoda beispielsweise  
Blaniulus guttulatus;

15

aus der Klasse der Chilopoda beispielsweise  
Geophilus carpophagus und  
Scutigera spec.;

20

aus der Klasse der Symphyla beispielsweise  
Scutigerella immaculata;

25

aus der Ordnung der Thysanura beispielsweise  
Lepisma saccharina;

30

aus der Ordnung der Collembola beispielsweise  
Onychiurus armatus;

aus der Ordnung der Orthoptera beispielsweise  
Blatta orientalis,  
Periplaneta americana,

35

Leucophaea maderae,  
Blatella germanica,  
Acheta domesticus,  
Gryllotalpa spp.,  
Locusta migratoria migratorioides,

35

*Melanoplus differentialis* und  
*Schistocerca gregaria*;

aus der Ordnung der Dermaptera beispielsweise  
5 *Forficula auricularia*,

aus der Ordnung der Isoptera beispielsweise  
10 *Reticulitermes* spp.;

aus der Ordnung der Anoplura beispielsweise  
15 *Phylloxera vastatrix*,  
*Pemphigus* spp.,  
*Pediculus humanus corporis*,  
*Haematopinus* spp. und  
*Linognathus* spp.;

aus der Ordnung der Mallophaga beispielsweise  
20 *Trichodectes* spp. und  
*Damalinea* spp.;

aus der Ordnung der Thysanoptera beispielsweise  
25 *Hercinothrips femoralis* und  
*Thrips tabaci*;

aus der Ordnung der Heteroptera beispielsweise  
30 *Eurygaster* spp.,  
*Dysdercus intermedius*,  
*Piesma quadrata*,  
*Cimex lectularius*,  
*Rhodnius prolixus* und  
*Triatoma* spp.;

aus der Ordnung der Homoptera beispielsweise  
35 *Aleurodes brassicae*,  
*Bemisia tabaci*,

5           *Trialeurodes vaporariorum*,  
          *Aphis gossypii*,  
          *Brevicoryne brassicae*,  
          *Cryptomyzus ribis*,  
          *Aphis fabae*,  
          *Doralis pomi*,  
          *Eriosoma lanigerum*,  
          *Hyalopterus arundinis*,  
          *Macrosiphum avenae*,  
10           *Myzus spp.*,  
          *Phorodon humuli*,  
          *Rhopalosiphum padi*,  
          *Empoasca spp.*,  
          *Euscelis bilobatus*,  
15           *Nephrotettix cincticeps*,  
          *Lecanium corni*,  
          *Saissetia oleae*,  
          *Laodelphax striatellus*,  
          *Nilaparvata lugens*,  
20           *Aonidiella aurantii*,  
          *Aspidiotus hederae*,  
          *Pseudococcus spp. und*  
          *Psylla spp.*;  
  
25           aus der Ordnung der Lepidoptera beispielsweise  
          *Pectinophora gossypiella*,  
          *Bupalus piniarius*,  
          *Cheimatobia brumata*,  
          *Lithocolletis blancardella*,  
30           *Hyponomeuta padella*,  
          *Plutella maculipennis*,  
          *Malacosoma neustria*,  
          *Euproctis chrysorrhoea*,  
          *Lymantria spp.*,  
35

Bucculatrix thurberiella,  
Phyllocnistis citrella,  
Agrotis spp.,  
Euxoa spp.,  
5 Feltia spp.,  
Earias insulana,  
Heliothis spp.,  
Spodoptera exigua,  
Mamestra brassicae,  
10 Panolis flammea,  
Prodenia litura,  
Spodoptera spp.,  
Trichoplusia ni,  
Carpocapsa pomonella,  
15 Pieris spp.,  
Chilo spp.,  
Pyrausta nubilalis,  
Ephestia kuehniella,  
Galleria mellonella,  
20 Cacoecia podana,  
Capua reticulana,  
Choristoneura fumiferana,  
Clytia ambiguella,  
Homona magnanima und  
25 Tortrix viridana;

aus der Ordnung der Coleoptera beispielsweise

Anobium punctatum,  
Rhizopertha dominica,  
30 Acanthoscelides obtectus,  
Hylotrupes bajulus,  
Agelastica alni,  
Leptinotarsa decemlineata,  
Phaedon cochleariae,  
35 Diabrotica spp.,

*Psylliodes chrysocephala,*  
*Epilachna varivestis,*  
*Atomaria spp.,*  
*Oryzaephilus surinamensis,*  
5      *Anthonomus spp.,*  
*Sitophilus spp.,*  
*Otiorrhynchus sulcatus,*  
*Cosmopolites sordidus,*  
*Ceuthorrhynchus assimilis,*  
10     *Hypera postica,*  
*Dermestes spp.,*  
*Trogoderma spp.,*  
*Anthrenus spp.,*  
*Attagenus spp.,*  
15     *Lyctus spp.,*  
*Meligethes aeneus,*  
*Ptinus spp.,*  
*Niptus hololeucus,*  
*Gibbium psylloides,*  
20     *Tribolium spp.,*  
*Tenebrio molitor,*  
*Agriotes spp.,*  
*Conoderus spp.,*  
*Melolontha melolontha,*  
25     *Amphimallon solstitialis* und  
*Costelytra zealandica;*

aus der Ordnung der Hymenoptera beispielsweise

30     *Diprion spp.,*  
*Hoplocampa spp.,*  
*Lasius spp.,*  
*Monomorium pharaonis* und  
*Vespa spp.;*

aus der Ordnung der Diptera beispielsweise

- Aedes spp.,
- Anopheles spp.,
- Culex spp.,
- 5 Drosophila melanogaster,
- Musca spp.,
- Fannia spp.,
- Calliphora erythrocephala,
- Lucilia spp.,
- 10 Chrysomyia spp.,
- Cuterebra spp.,
- Gastrophilus spp.,
- Hippobosca spp.,
- Stomoxys spp.,
- 15 Oestrus spp.,
- Hypoderma spp.,
- Tabanus spp.,
- Tannia spp.,
- Bibio hortulanus,
- 20 Oscinella frit,
- Phorbia spp.,
- Pegomyia hyoscamii,
- Ceratitis capitata,
- Dacus oleae und
- 25 Tipula paludosa.

Auf dem Gebiet der Veterinärmedizin sind die neuen Verbindungen der vorliegenden Erfindung gegen verschiedene schädliche Tierparasiten (innere und äußere Parasiten)  
30 wie Insekten und Würmer wirksam.

Beispielen für solche Tierparasiten sind Insekten wie  
Gastrophilus spp.,  
Stomoxys spp.,

Trichodectes spp.  
Rhodnius spp. und  
Ctenocephalidex canis.

5 Die aktiven Verbindungen können in gebräuchliche Formulierungen überführt werden, etwa Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulat, Aerosol, mit der aktiven Verbindung imprägnierte natürliche oder synthetische Stoffe, sehr feine Kapseln in polymeren  
10 Substanzen, Überzugsmassen zur Verwendung auf Saatgut (Beizmittel) sowie Formulierungen für den Einsatz mit Verbrennungseinrichtungen wie Räucherpatronen, Räucherdosen und Räucherschlangen sowie für die kalte Vernebelung und die warme Vernebelung nach dem Ultra-Low-Volume-  
15 Verfahren.

Diese Formulierungen können in bekannter Weise hergestellt werden, beispielsweise durch Vermischen der aktiven Verbindungen mit Streckmitteln, das heißt mit flüssigen oder verflüssigten gasförmigen oder festen Verdünnungsmitteln oder Trägern, gegebenenfalls unter Verwendung grenzflächenaktiver Mittel, das heißt von Emulgatoren und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumbildenden Mitteln. Bei Verwendung von Wasser als Streckmittel können organische Lösungsmittel beispielsweise als Hilfslösungsmittel verwendet werden.

Als flüssige Lösungsmittel, Verdünnungsmittel oder Träger hauptsächlich geeignet sind aromatische Kohlenwasserstoffe wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte aromatische oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzole, Chloroethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Cyclohexan oder Paraffine, beispielsweise Mineralöl-Fraktionen, Alkohole wie Butanol oder Glycol sowie

deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon oder stark polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid sowie auch Wasser.

5

Unter verflüssigten gasförmigen Verdünnungsmitteln oder Trägern sind Flüssigkeiten zu verstehen, die bei normaler Temperatur und normalem Druck gasförmig wären, beispielsweise Aerosol-Treibmittel wie halogenierte Kohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlenstoffdioxid.

10

Als feste Träger verwendbar sind gemahlene natürliche Minerale wie Kaoline, Tone, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und gemahlene synthetische Minerale wie hochdisperse Kiesel säure, Aluminiumoxid und Silicate. Als feste Träger für Granulat können zerkleinerte und fraktionierte Natursteinmaterialien verwendet werden, etwa Calcit, Marmor, Bimsstein, Sepiolith und Dolomit sowie synthetisches Granulat aus anorganischen und organischen Mehlen und Granulat aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengel.

15

20

Als emulgierende und/oder schaumbildende Mittel können nicht-ionische und anionische Emulgatoren wie Polyoxyethylenfettsäureester, Polyoxyethylenfettalkoholether, beispielsweise Alkylarylpolyglycol-Ether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Albumin-Hydrolyseprodukte verwendet werden. Zu Dispergiermitteln zählen beispielsweise Ligninsulfat-Ablaugen und Methylcellulose.

25

30

35

Haftmittel wie Carboxymethylcellulose und natürliche und synthetische Polymere in Form von Pulvern, Granulat

oder Latices wie Gummi arabicum, Polyvinylalkohol und Polyvinylacetat können bei der Formulierung ebenfalls verwendet werden.

5 Es ist möglich, farbgebende Mittel, etwa anorganische Pigmente wie beispielsweise Eisenoxid, Titanoxid und Preußisch Blau und organische Farbstoffe wie Alizarin-Farbstoffe, Azo-Farbstoffe oder Metallphthalocyanin-Farbstoffe, sowie Spuren-Nährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Cobalt, Molybdän und Zink zu verwenden.  
10

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% der aktiven 15 Verbindung.

Die aktiven Verbindungen gemäß der Erfindung können in ihren handelsüblichen Formulierungen oder den aus diesen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen im 20 Gemisch mit anderen aktiven Verbindungen vorliegen, etwa mit Insektiziden, Käfern, Sterilisationsmitteln, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, Wachstumsregulatoren oder Herbiziden. Zu den Insektiziden gehören beispielsweise Phosphate, Carbamate, Carboxylate, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe und von 25 Mikroorganismen erzeugte Substanzen.

Die aktiven Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung können weiterhin in ihren handelsüblichen Formulierungen oder den aus diesen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen im Gemisch mit synergistischen Mitteln vorliegen. Synergistische Mittel sind 30 Verbindungen, die die Wirkung der aktiven Verbindungen steigern, ohne daß es für das zugesetzte synergistische Mittel erforderlich ist, selbst aktiv zu sein.  
35

Der Gehalt der aktiven Verbindung in den aus den im Handel erhältlichen Formulierungen hergestellten Anwendungsformen kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Die Konzentration der aktiven Verbindung in den Anwendungsformen kann 0,0000001 bis 100 Gew.-% betragen und liegt vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-%.

Die Verbindungen werden in üblicher Weise in einer den Anwendungsformen angemessenen Form zur Anwendung gebracht.

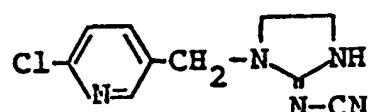
Bei der Verwendung gegen Hygiene-Schädlinge und Schädlinge in Produkt-Vorräten zeichnen sich die aktiven Verbindungen durch eine hervorragende Rückstandswirkung auf Holz und Ton sowie eine gute Beständigkeit gegen Alkali auf gekalkten Unterlagen aus.

Die folgenden Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung im einzelnen. Es ist jedoch ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß die vorliegende Erfindung in keiner Weise allein auf diese Beispiele beschränkt ist.

#### Herstellungsbeispiele

25

##### Beispiel 1



30

(Verbindung Nr. 5)

N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)ethylenediamin (3,7 g) und Dimethylcyanodithioimidocarbonat (1,3 g) wurden zu 50 ml Ethanol hinzugefügt, und die Mischung wurde allmählich

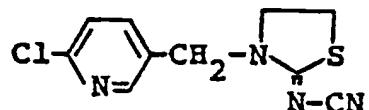
35

Nit 204

unter Röhren erwärmt und anschließend 3 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach der Reaktion wurde das Ethanol unter verminderem Druck abdestilliert, wonach der Rückstand erstarrte. Der erstarrte Rückstand wurde pulverisiert und 5 mit einer Mischung aus Ether und einer kleinen Menge Ethanol gewaschen. Die Menge des nach dem Trocknen erhaltenen Produkts betrug 3,5 g; Schmp. 167-170 °C.

Beispiel 2

10



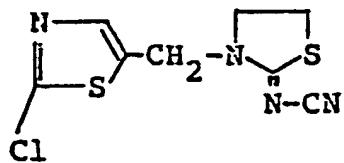
15

(Verbindung Nr. 65)

N-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)cysteamin (2,0 g) und Dimethylcyanodithioimidocarbonat (1,3 g) wurden zu 50 ml Ethanol hinzugefügt. Im Stickstoff-Gasstrom wurde die 20 Mischung 8 h unter Röhren zum Rückfluß erhitzt. Nach der Reaktion wurden etwa 2/3 des Ethanols unter verminderem Druck abdestilliert. Beim Stehenlassen des Rückstandes bei Raumtemperatur fiel das Endprodukt in Form von Kristallen aus. Die Kristalle wurden durch Filtration gesammelt, mit Ether gewaschen und getrocknet. Die Menge 25 des erhaltenen Produkts betrug 2,4 g; Schmp. 128-129 °C.

Beispiel 3

30



35

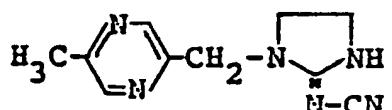
(Verbindung Nr. 69)

Nit 204

Eine Mischung aus 2-Cyanoiminothiazolidin (2,5 g), was-  
 serfreiem Kaliumcarbonat (3,0 g), 2-Chloro-5-chloro-  
 methylthiazol (3,3 g) und trockenem Acetonitril wurde  
 unter gutem Rühren 3 h zum Rückfluß erhitzt. Nach der  
 5 Reaktion wurde das Acetonitril unter vermindertem Druck  
 abdestilliert, und zu dem Rückstand wurde Dichloromethan  
 hinzugefügt. Die Mischung wurde mit Wasser und mit einer  
 10 1-proz. wäßrigen Natriumhydroxid-Lösung gewaschen. Die  
 Dichloromethan-Schicht wurde getrocknet und konzentriert.  
 Der Niederschlag wurde durch Filtration gesammelt und  
 getrocknet. Die Menge des erhaltenen Produkts betrug  
 15 3,3 g; Schmp. 145-146 °C.

Beispiel 4

15



20

(Verbindung Nr. 54)

25

30

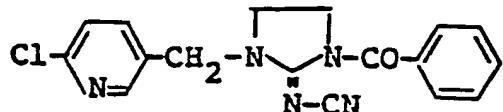
35

2-Cyanoiminoimidazolidin (2,2 g) wurde in 25 ml trockenem Dimethylformamid gelöst, und Natriumhydrid (1 g) wurde in kleinen Portionen bei weniger als 10 °C hinzugefügt, und die Mischung wurde bei 10 °C gerührt, bis die Wasserstoff-Entwicklung beendet war. Dann wurde eine Lösung von 2-Chloromethyl-5-methylpyrazin (2,8 g) in Dimethylformamid (10 ml) tropfenweise bei 10 °C zugegeben. Nach der Zugabe wurde die Mischung 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Eiswasser wurde zu der Mischung hinzugefügt, und der pH der wäßrigen Lösung wurde auf 7 eingestellt. Die wäßrige Schicht wurde mit Dichloromethan extrahiert, und die Dichloromethan-Schicht wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach dem Konzentrieren des Dichloromethans wurde der verbleibende Feststoff aus verdünntem Ethanol

umkristallisiert, wonach 1,8 g des Endprodukts erhalten wurden; Schmp. 144-147 °C.

Beispiel 5

5



10

(Verbindung Nr. 89)

15 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin (2,4 g) wurde in 30 ml trockenem Dimethylformamid gelöst, und Natriumhydrid (0,26 g) wurde bei 10 °C hinzugefügt. Die Mischung wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis die Wasserstoff-Entwicklung beendet war. Dann wurde Benzoylchlorid (1,4 g) hinzugegeben, und die Mischung wurde 30 min bei 40 °C gerührt und dann in Eiswasser gegossen. Die wässrige Schicht wurde mit Dichloromethan extrahiert.

20 25 Die Dichloromethan-Schicht wurde mit Wasser gewaschen, und das Dichloromethan wurde konzentriert. Der Rückstand wurde durch Silicagel-Säulenchromatographie gereinigt, wonach das Endprodukt erhalten wurde. Dessen Menge betrug 1,3 g; Schmp. 158-161 °C.

25

30 Die in der Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen können in der gleichen Weise hergestellt werden, wie sie in den Beispielen 1 bis 5 beispielhaft dargestellt ist. Tabelle 1 offenbart auch die in den Beispielen 1 bis 5 erhaltenen Verbindungen.

35

Nit 204

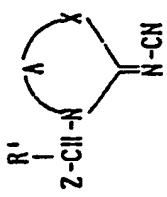


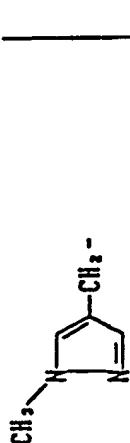
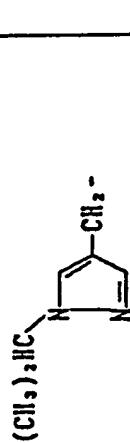
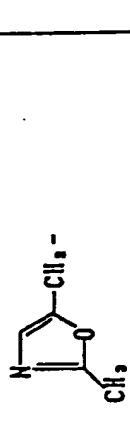
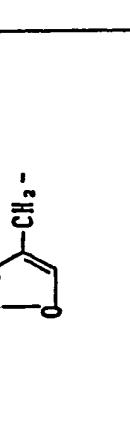
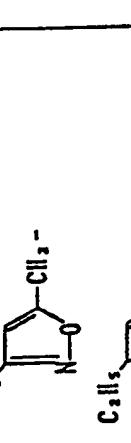
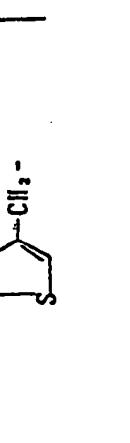
Tabelle 1

Verbindung Nr.	R' - Z-ClII -	physikalische Stoff- charakteristika	
		X	X
1		-ClII <sub>2</sub> ClII <sub>2</sub> -	NH
2		-ClII <sub>2</sub> ClII <sub>2</sub> -	NH
3		-(ClII <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	NH
4		-ClII <sub>2</sub> ClII <sub>2</sub> -	NH
5		-ClII <sub>2</sub> ClII <sub>2</sub> -	NH
6		-ClII <sub>2</sub> ClII <sub>2</sub> -	NH

7		$\text{Cl}\equiv\text{C}\text{---}\text{CH}\equiv\text{C}\text{---}$	NH	Schmp. 155 ~ 160 °C
8		$-(\text{CH}_2)_3\text{---}$	NH	Schmp. 166 ~ 167.5 °C
9		$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}$	NH	Schmp. 174 ~ 178 °C
10		$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}$	NH	Schmp. 184 ~ 188 °C
11		$-(\text{CH}_2)_3\text{---}$	NH	Schmp. 184 ~ 188 °C
12		$\text{Cl}\equiv\text{C}\text{---}\text{CH}\equiv\text{C}\text{---}$	NH	Schmp. 184 ~ 188 °C
13		$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{---}$	NH	Schmp. 184 ~ 188 °C

|    | NH  |
|----|---|---|---|---|---|---|---|
| 14 | <chem>CC(F)(C)c1ccc(cc1)C(Cl)(Cl)C</chem> |
| 15 | <chem>CC(F)(C)c1ccc(cc1)C(Cl)(Cl)C</chem> |
| 16 | <chem>CC(F)(C)c1ccc(cc1)C(Cl)(Cl)C</chem> |
| 17 | <chem>CC(F)(C)c1ccc(cc1)C(Cl)(Cl)C</chem> |
| 18 | <chem>CC(F)(C)c1ccc(cc1)C(Cl)(Cl)C</chem> |
| 19 | <chem>CC(F)(C)c1ccc(cc1)C(Cl)(Cl)C</chem> |
| 20 | <chem>CC(F)(C)c1ccc(cc1)C(Cl)(Cl)C</chem> |

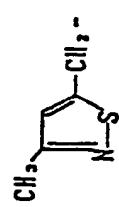


29		$\text{CH}_3,$ $-\text{CH}_2, \text{C}-\text{CH}_2, -$ $\text{CH}_3,$	NH				Schmp. 224 ~ 227°C
30		$-\text{CH}_2, \text{CH}_2, -$	NH				
31		$-\text{CH}_2, \text{CH}_2, -$	NH				
32		$-\text{CH}_2, \text{CH}_2, -$	NH				
33		$-\text{CH}_2, \text{CH}_2, -$	NH				Schmp. 145 ~ 148°C
34		$-\text{CH}_2, \text{CH}_2, -$	NH				Schmp. 129 ~ 131°C
35		$-\text{CH}_2, \text{CH}_2, -$	NH				
36		$-\text{CH}_2, \text{CH}_2, -$	NH				

Scmp. 137 ~ 140°C

NH

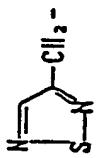
-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-



37

NH

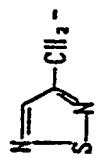
-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-



38

NH

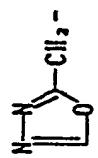
-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-



39

NH

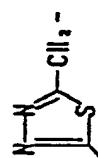
-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-



40

NH

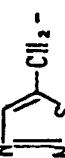
-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-



41

NH

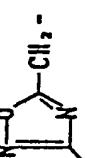
-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-



42

NH

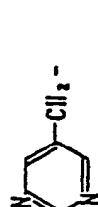
-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-



43

NH

-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-



44

45		NH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
46		NH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
47		NH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
48		NH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
49		NH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
50		NH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
51		NH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
52		NH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
53		NH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -
54		NH	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -

55	N-C(=O)-	-C(=O), C(=O), -	
56	N-C(=O)-	-C(=O), C(=O), -	$n \text{D}^* 1.5895$
57	N-C(=O)-	-C(=O), C(=O), -	Scmp. 53~55°C
58	N-C(=O)-	-C(=O), C(=O), -	
59	N-C(=O)-	-C(=O), C(=O), -	
60	N-C(=O)-	-C(=O), C(=O), -	
61	N-C(=O)-	-C(=O), C(=O), -	
62	N-C(=O)-	-C(=O), C(=O), -	

Schmp. 117~120°C

Schmp. 128~129°C

Schmp. 124~125°C

Schmp. 145~146°C

S

S

S

S

S

S

S

S

S

-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-

-CII<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-

-CII<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-

-CII<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-

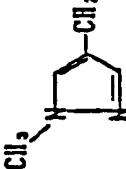
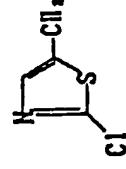
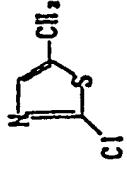
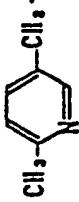
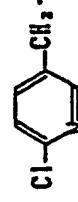
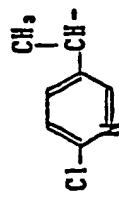
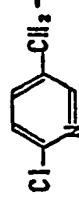
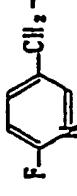
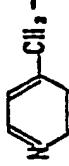
-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-

-CII<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-

-CII<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-

-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-

-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-



63

64

65

66

67

68

69

70

71



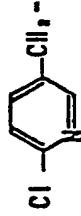
81		-CH(Cl)Cl <sub>2</sub> -	0						
82		-CH(Cl)Cl <sub>2</sub> -	0						
83		-CH(Cl)Cl <sub>2</sub> -	0						
84		-CH(Cl)Cl <sub>2</sub> -	0						
85		-CH(Cl)Cl <sub>2</sub> -	0						
86		-CH(Cl)Cl <sub>2</sub> -	0						
87		-CH(Cl)Cl <sub>2</sub> -	0						
88		-CH(Cl)Cl <sub>2</sub> -	0						
89		-CH(Cl)Cl <sub>2</sub> -	0						

schmp. 138~140°C

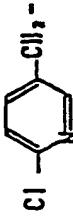
N-COOCH<sub>3</sub>



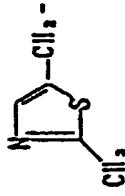
-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> -



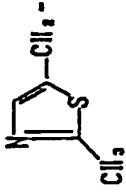
-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> -



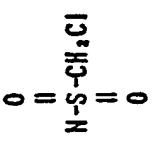
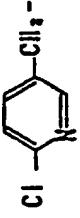
-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> -



-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> -



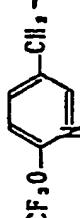
-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> -



-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> -

N-COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> -



-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> -



90

91

92

93

94

95

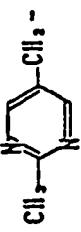
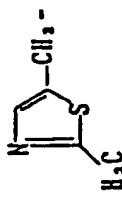
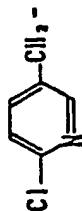
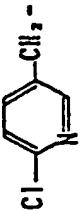
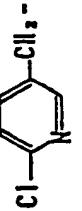
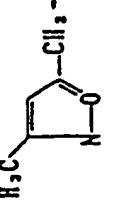
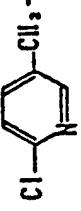
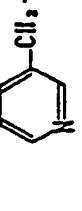
96

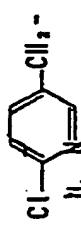
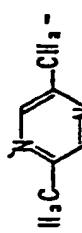
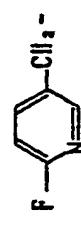
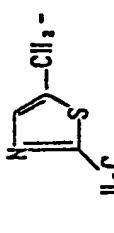
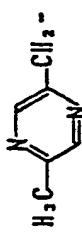
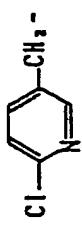
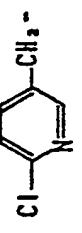
97

Schmp. 130~134°C

	S	S	S	S	S	S	S	S
98	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -
99	Cl <sub>2</sub> C	Cl-CH <sub>2</sub> -Cl <sub>2</sub>						
100								
101								
102								
103								
104								
105								
106								

	schmp. 74 ~ 76°C		schmp. 122 ~ 125°C		
	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>
107	-(Cl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , -	-Cl <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub> , -			
108	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>
109	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>
110	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>
111	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>
112	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>
113	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>
114	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	0

115		-CII, CII,-	0	
116		-(CII, ) <sub>2</sub> -	NII	Schmp. 185 ~ 190°C
117		-CII, CII,-		Schmp. 101 ~ 103°C
118		-CII, CII,-		
119		-CII, CII,-		
120		-(CII, ) <sub>2</sub> -		
121		-CII, CII,-		
122		-CII, CII,-		
123		-CII, CII,-		
				$n\text{D}^2 1.6145$

124		$N\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{-}$
125		$N\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{C} \rightleftharpoons \text{Cl} \text{-}$
126		$N\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{C} \rightleftharpoons \text{Cl} \text{-}$
127		$-(\text{CH}_2)_3\text{-}$
128		$\text{CH}_2\text{-}$ Sclmp. 85 ~ 90°C
129		$N\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{C} \rightleftharpoons \text{Cl} \text{-}$ Sclmp. 161 ~ 163°C
130		$N\text{-COOC}_2\text{H}_5\text{-}$ $n \text{D}^2 1.5880$

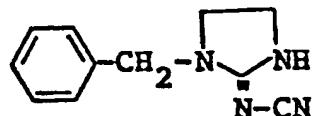
131		$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3$	Schmp. 82 - 85°C	$n_D^{20} 1.5667$
132		$-(\text{CH}_2)_3-$	$\text{N}-\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$		$n_D^{20} 1.5446$
133		$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	$\text{N}-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Schmp. 119 - 121°C	$n_D^{20} 1.5446$
134		$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$		0

Verwendungsbeispiele

Vergleichsverbindungen des nächstliegenden Standes der Technik:

5

W-1:

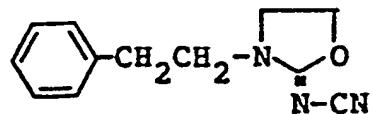


10

(beschrieben in der JP-OS 91064).

W-2:

15

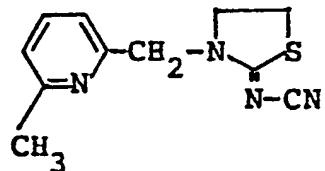


(beschrieben in dem oben zitierten Patent-Dokument).

20

Q-1:

25



(beschrieben in der JP-OS 196877/1984).

30

35

Nit 204

Beispiel 6 (Biologischer Test)Test mit gegen Organophosphor-Mittel resistenten grünen Reis-Blattwanzen (Nephrotettix cincticeps):

5

Herstellung einer Test-Chemikalie:

Lösungsmittel:	Xylol	3 Gew.-Teile
Emulgator:	Polyoxyethylen-alkylphenylether	1 Gew.-Teil

10 Zur Herstellung einer Formulierung eines geeigneten Wirkstoffs wurde 1 Gew.-Teil des Wirkstoffs mit der oben bezeichneten Menge Lösungsmittel, das die oben angegebene Menge Emulgator enthielt, vermischt, und die Mischung wurde mit Wasser auf eine vorher festgesetzte Konzentration verdünnt.

15

Test-Verfahren:

20 Eine Wasser-Verdünnung des Wirkstoffs mit einer vorher festgelegten Konzentration, die wie oben beschrieben hergestellt worden war, wurde auf Reispflanzen von etwa 10 cm Höhe, die jeweils in Töpfen von 12 cm Durchmesser gezogen worden waren, in einer Menge von 10 ml pro Topf gesprüht. Die aufgesprühte Chemikalie wurde trocknen gelassen, und über jeden der Töpfe wurde 25 ein Drahtkorb von 7 cm Durchmesser und 14 cm Höhe gestülpt, unter dem 30 ausgewachsene weibliche Exemplare der Reis-Kleinzikade eines Stammes, der gegen Organophosphat-Chemikalien Resistenz zeigte, ausgesetzt wurden. Die Töpfe wurden in einem Raum mit konstanter Temperatur 30 aufbewahrt. Zwei Tage später wurde die Zahl der toten Insekten bestimmt, und das Tötungsverhältnis wurde berechnet.

35 Im Vergleich zu den Vergleichsverbindungen W-1, W-2 und Q-1 zeigten beispielsweise die folgenden Verbindungen

gemäß der vorliegenden Erfindung eine beträchtlich bessere Wirksamkeit: Verbindungen Nr. 4, 5, 8, 9, 25, 27, 54, 65, 67, 69, 79.

5

Beispiel 7 (Biologischer Test)

Test mit Laternenträgern

Test-Verfahren:

10 Eine Wasser-Verdünnung jeder der Wirkstoffe mit einer vorher festgelegten Konzentration, die wie in dem vorhergehenden Beispiel beschrieben, hergestellt worden war, wurde auf Reispflanzen von etwa 10 cm Höhe, die jeweils in Töpfen von 12 cm Durchmesser gezogen worden waren, in einer Menge von 10 ml pro Topf gesprüht. Die 15 aufgesprühte Chemikalie wurde trocknen gelassen, und über jeden der Töpfe wurde ein Drahtkorb von 7 cm Durchmesser und 14 cm Höhe gestülpt, und 30 ausgewachsene weibliche Exemplare des braunen Laternenträgers (*Nilaparvata lugens*) eines Stammes, der gegen Organophosphat-Chemikalien Resistenz zeigte, wurden unter dem Korb ausgesetzt, und die Töpfe wurden in einem Raum mit konstanter Temperatur aufbewahrt. Zwei Tage später wurde die Zahl der 20 toten Insekten bestimmt, und das Tötungsverhältnis wurde berechnet.

25

30 In der gleichen Weise wurde das Tötungsverhältnis für den Weißrücken-Laternenträger (*Sogatella furcifera*) und den organophosphat-resistenten kleineren braunen Laternenträger (*Laodelphax striatellus*) berechnet.

35 Im Vergleich zu den Vergleichsverbindungen W-1, W-2 und Q-1 zeigten beispielsweise die folgenden Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung eine beträchtlich bessere Wirksamkeit gegen braune Laternenträger, braune

kleinere Laternenträger und Weißrücken-Laternenträger:  
Verbindungen Nr. 4, 5, 8, 9, 25, 27, 65, 67.

Beispiel 8 (Biologischer Test)

5

Test mit grünen Pfirsichblattläusen (*Myzus persicae*), die gegen Organophosphat- und Carbamat-Chemikalien Resistenz zeigten:

10

Test-Verfahren:  
Gezüchtete grüne Pfirsichblattläuse, die gegen Organophosphate und Carbamate Resistenz zeigten, wurden auf Auberginen-Setzlingen (braune längliche Varietät) von etwa 20 cm Höhe ausgesetzt, die in unglasierten Töpfen von 15 cm Durchmesser gezogen worden waren, und zwar mit einer Befallsrate von etwa 200 Individuen pro Setzling. Einen Tag nach dem Aussetzen wurde eine Wasser-Verdünnung jeder der aktiven Verbindungen mit einer vorher festgelegten Konzentration, die wie in Beispiel 6 beschrieben hergestellt worden war, in genügenden Mengen mit Hilfe einer Spritzpistole aufgesprüht. Nach dem Sprühen wurden die Töpfe in einem Gewächshaus bei 28 °C stehen gelassen. 24 h nach dem Sprühen wurde das Tötungsverhältnis berechnet. Der vorstehende Test wurde mit zwei Wiederholungen durchgeführt.

25

30

Im Vergleich zu den Vergleichsverbindungen W-1, W-2 und Q-1 zeigten beispielsweise die folgenden Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung eine beträchtlich bessere Wirksamkeit gegen *Myzus persicae*: Verbindungen Nr. 4, 5, 25, 27, 65, 67, 69.

35

Nit 204

Die in den Beispielen 6, 7 und 8 dargestellten biologischen Tests sind nur typische Beispiele für die Verwendung der Verbindungen der vorliegenden Erfindung als Insektizide. Die hierin gezeigten Verbindungen der vorliegenden Erfindung sind typische Beispiele, und der Nutzwert der Erfindung ist nicht allein auf diese Beispiele beschränkt.

10

15

20

25

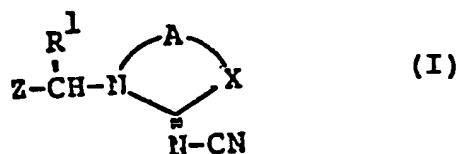
30

35

Nit 204

Patentansprüche

## 1. Heterocyclische Verbindungen der Formel (I)



in der

- $R^1$  ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet,
- A eine Ethylen-Gruppe, die durch Alkyl substituiert sein kann, oder eine Trimethylen-Gruppe, die durch Alkyl substituiert sein kann, bezeichnet,
- X ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom oder die Gruppe  $-\overset{\cdot}{N}-R^2$  oder  $-\overset{\cdot}{C}H-R^3$  bezeichnet, worin
  - $R^2$  ein Wasserstoff-Atom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, eine Alkenyl-, eine Alkinyl- oder eine Acyl-Gruppe bezeichnet und
  - $R^3$  ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet, und
- Z eine gegebenenfalls substituierte 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe, die wenigstens zwei aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählte Hetero-Atome enthält, oder eine gegebenenfalls substituierte 3- oder 4-Pyridyl-Gruppe bezeichnet.

2. Heterocyclische Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

$R^1$  ein Wasserstoff-Atom oder eine Methyl-Gruppe bezeichnet,

A eine Ethylen-Gruppe, die durch Methyl substituiert sein kann, oder eine Trimethylen-Gruppe, die durch Methyl substituiert sein kann, bezeichnet,

X ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom oder die Gruppe  $-\overset{\cdot}{N}-R^2$  oder  $-\overset{\cdot}{CH}-R^3$  bezeichnet, worin

$R^2$  ein Wasserstoff-Atom, eine  $C_1-C_4$ -Alkyl-Gruppe, die durch einen aus Halogenen,  $C_1-C_4$ -Alkoxy-Gruppen,  $C_1-C_4$ -Alkylthio-Gruppen und Cyano ausgewählten Substituenten substituiert sein kann, eine  $C_2-C_4$ -Alkenyl-Gruppe, eine  $C_2-C_4$ -Alkinyl-Gruppe, eine Pyridylmethyl-Gruppe, die durch Halogen und/oder Methyl substituiert sein kann, eine Benzyl-Gruppe, die durch Halogen und/oder Methyl substituiert sein kann, eine Formyl-Gruppe, eine Alkylcarbonyl-Gruppe mit 1 bis 2-Kohlenstoff-Atomen in der Alkyl-Struktureinheit, die durch Halogen substituiert sein kann, eine Phenylcarbonyl-Gruppe, die durch Halogen und/oder Methyl substituiert sein kann, eine Alkoxy- oder Alkylthiocarbonyl-Gruppe mit 1 bis 4-Kohlenstoff-Atomen in der Alkyl-Struktureinheit, eine Phenoxy carbonyl-Gruppe, eine  $C_1-C_4$ -Alkylsulfonyl-Gruppe, die durch Halogen substituiert sein kann, oder eine Phenylsulfonyl-Gruppe, die durch Methyl substituiert sein kann, bezeichnet und

$R^3$  ein Wasserstoff-Atom bezeichnet, und

Z eine 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe, die zwei oder drei aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählte Hetero-Atome enthält, von

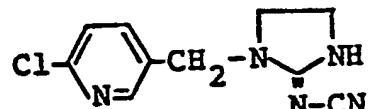
denen wenigstens eines ein Stickstoff-Atom ist, oder eine 3-Pyridyl-Gruppe bezeichnet, wobei die heterocyclische Gruppe und die 3-Pyridyl-Gruppe gegebenenfalls durch wenigstens einen aus Halogen-Atomen, Alkyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkoxy-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkylthio-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Halogenoalkyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Halogenoalkoxy-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, Alkylsulfonyl-Gruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoff-Atomen, der Cyano-Gruppe und der Nitro-Gruppe ausgewählten Substituenten substituiert sind.

3. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

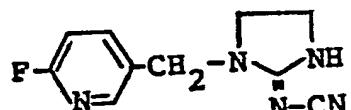
- $R^1$  ein Wasserstoff-Atom bezeichnet,
- A eine Ethylen- oder Trimethylen-Gruppe bezeichnet,
- X ein Schwefel-Atom oder die Gruppe  $-NH$  bezeichnet und
- Z eine 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe, die zwei aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählte Hetero-Atome enthält, von denen wenigstens eines ein Stickstoff-Atom ist, oder eine 3-Pyridyl-Gruppe bezeichnet, wobei die heterocyclische Gruppe und die 3-Pyridyl-Gruppe gegebenenfalls durch wenigstens einen aus dem Fluor-Atom, dem Chlor-Atom, dem Brom-Atom, der Methyl-Gruppe, der Methoxy-Gruppe, der Methylthio-Gruppe, der Trifluoromethyl-Gruppe, der Trifluoromethoxy-Gruppe, der Methylsulfonyl-Gruppe, der Cyano-Gruppe und der Nitro-Gruppe ausgewählten Substituenten substituiert sind.

4. Heterocyclische Verbindungen nach Ansprüchen 1 bis 3,  
ausgewählt aus den nachstehenden Verbindungen:

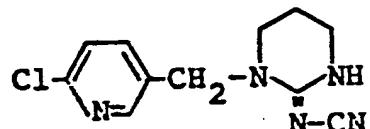
1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin der  
Formel



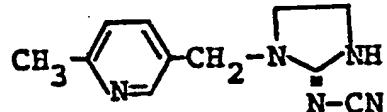
1-(2-Fluoro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin der  
Formel



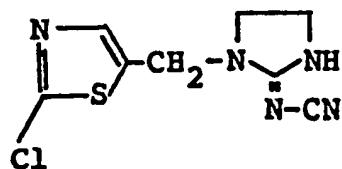
1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminotetrahydro-  
pyrimidin der Formel



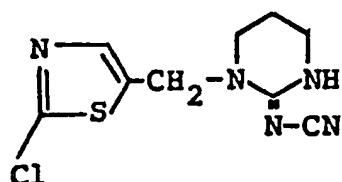
1-(2-Methyl-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin der  
Formel



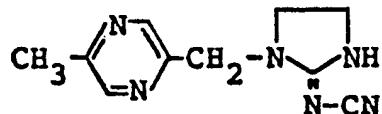
# 1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin- der Formel



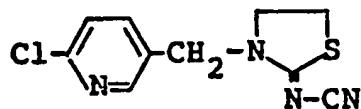
# 1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoiminotetrahydro-pyrimidin der Formel



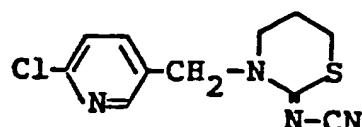
# 1-(2-Methyl-5-pyrazinylmethyl)-2-cyanoiminoimidazolidin- der Formel



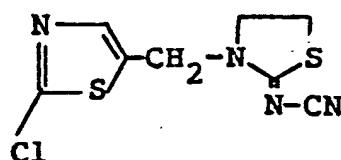
## 1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminothiazolidin der Formel



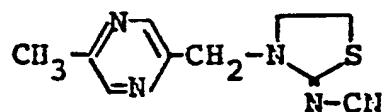
1-(2-Chloro-5-pyridylmethyl)-2-cyanoiminotetrahydro-2H-1,3-thiazin der Formel



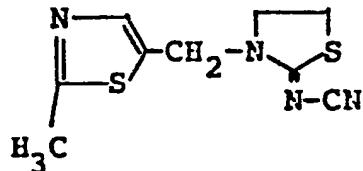
1-(2-Chloro-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoiminothiazolidin der Formel



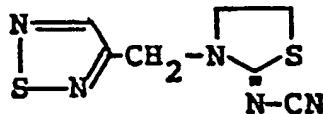
1-(2-Methyl-5-pyrazinylmethyl)-2-cyanoiminothiazolidin der Formel



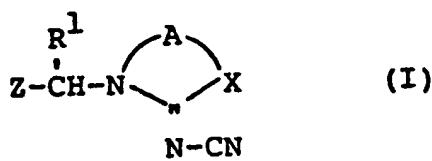
1-(2-Methyl-5-thiazolylmethyl)-2-cyanoiminothiazolidin der Formel



und 1-(1,2,5-Thiadiazol-3-yl)-2-cyanoiminothiazolidin der Formel



5. Verfahren zur Herstellung heterocyclischer Verbindungen  
der Formel (I)



in der

$R^1$  ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet,

A eine Ethylen-Gruppe, die durch Alkyl substituiert sein kann, oder eine Trimethylen-Gruppe, die durch Alkyl substituiert sein kann, bezeichnet,

X ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom oder die Gruppe  $-N^+R^2$  oder  $-CH^+R^3$  bezeichnet, worin

$R^2$  ein Wasserstoff-Atom oder eine gegebenenfalls substituierte Alkyl-, eine Alkenyl-, eine Alkinyl- oder eine Acyl-Gruppe bezeichnet und

$R^3$  ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe bezeichnet, und

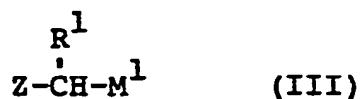
z eine gegebenenfalls substituierte 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Gruppe, die wenigstens zwei aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-Atomen ausgewählte Hetero-Atome enthält, oder eine gegebenenfalls substituierte 3- oder 4-Pyridyl-Gruppe bezeichnet,

dadurch gekennzeichnet, daß

a) Verbindungen der Formel (II)



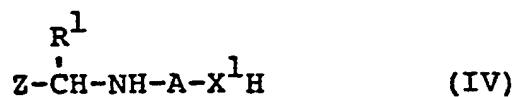
in der A und X die angegebenen Bedeutungen haben,  
mit Verbindungen der Formel (III)



in der  $\text{R}^1$  und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben und  $\text{M}^1$  für ein Halogen-Atom oder die Gruppe  $-\text{OSO}_2-\text{M}^2$  steht, in der  $\text{M}^2$  eine niedere Alkyl-Gruppe oder eine Aryl-Gruppe bezeichnet,

in Gegenwart eines inerten Lösungsmittels und erforderlichenfalls in Gegenwart einer Base umgesetzt werden oder,

b) in dem Fall, in dem X in der Formel (I) ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom oder die Gruppe  $-\text{N}-\text{R}^4$  bezeichnet, in der  $\text{R}^4$  für ein Wasserstoff-Atom, eine Alkyl-Gruppe, die substituiert sein kann, eine Alkenyl-Gruppe oder eine Alkinyl-Gruppe steht, wobei in diesem Fall in der nachstehenden Formel (IV) X durch das Symbol  $\text{X}^1$  ersetzt ist,  
Verbindungen der Formel (IV)



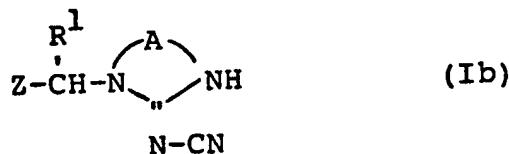
in der  $\text{R}^1$ , A, Z und  $\text{X}^1$  die angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der Formel (V)



in der R' eine niedere Alkyl-Gruppe oder eine Benzyl-Gruppe bezeichnet oder zwei R'-Gruppen zusammen eine niedere Alkylen-Gruppe mit wenigstens zwei Kohlenstoff-Atomen bezeichnen und zusammen mit den benachbarten Schwefel-Atomen einen Ring bilden können,

in Gegenwart inerter Lösungsmittel umgesetzt werden oder,

c) in dem Fall, in dem X in der Formel (I) die Gruppe  $-\overset{\cdot}{N}-R^2$  bezeichnet, in der  $R^2$  für eine Acyl-Gruppe steht, die substituiert sein kann, wobei in diesem Fall in der nachstehenden Formel (VI)  $R^2$  durch das Symbol  $R^5$  ersetzt ist,  
Verbindungen der Formel (Ib)



in der  $\text{R}^1$ , A und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben, mit Verbindungen der Formel (VI)



in der  $\text{R}^5$  die oben angegebene Bedeutung hat und Hal ein Halogen-Atom bezeichnet,  
in Gegenwart inerter Lösungsmittel und einer Base umgesetzt werden.

6. Insektizide Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens eine heterocyclische Verbindung der Formel (I) enthalten.

7. Verfahren zur Bekämpfung schädlicher Insekten, dadurch gekennzeichnet, daß man heterocyclische Verbindungen der Formel (I) auf die schädlichen Insekten und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.
8. Verwendung neuer heterocyclischer Verbindungen der Formel (I) zur Bekämpfung schädlicher Insekten.
9. Verfahren zur Herstellung insektizider Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß neue heterocyclische Verbindungen der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder grenzflächenaktiven Mitteln vermischt werden.



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 235 725

A3

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 87102571.4

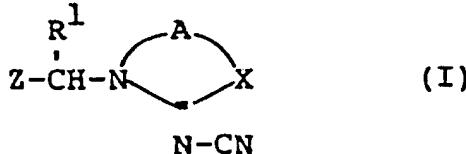
(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 D 401/06  
C 07 D 417/06, C 07 D 403/06  
C 07 D 277/32, C 07 D 413/06  
A 01 N 43/50, A 01 N 43/78  
A 01 N 43/60; A 01 N 43/40  
A 01 N 43/56, A 01 N 43/76

(22) Anmeldetag: 24.02.87

(30) Priorität: 07.03.86 JP 48629/86

(72) Erfinder: Tsuboi, Shinichi  
3-26-1, Hirayama  
Hino-shi Tokyo(JP)(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
09.09.87 Patentblatt 87/37(72) Erfinder: Kagabu, Shinzo  
1768-Sagiyama  
Gifu-chi Gifu-ken(JP)(88) Veröffentlichungstag des später  
veröffentlichten Recherchenberichts: 31.05.89(72) Erfinder: Sasaki, Shoko  
1-7-3, Higashi-Hirayama  
Hino-shi Tokyo(JP)(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL(72) Erfinder: Moriya, Koichi  
39-15, Namiki-cho  
Hachioji-shi Tokyo(JP)(71) Anmelder: NIHON TOKUSHU NOYAKU SEIZO K.K.  
No.4, 2-chome, Nihonbashi Honcho Chuo-ku  
Tokyo 103(JP)(72) Erfinder: Hattori, Yumi  
598, Kobiki-cho  
Hachioji-shi Tokyo(JP)(72) Erfinder: Shiokawa, Kozo  
210-6 Shukugawa Tama-ku  
Kawasaki-shi Kanagawa-ken(JP)(74) Vertreter: Ernst, Hilmar, Dr. et al,  
Bayer AG Konzernverwaltung RP Patentabteilung  
D-5090 Leverkusen, Bayerwerk(DE)

(54) Neue heterocyclische Verbindungen.

(57) Es werden neue heterocyclische Verbindungen der  
Formel (I) bereitgestellt,

in der  
R¹ ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe be-  
zeichnet,  
A eine Ethylen-Gruppe, die durch Alkyl substituiert  
sein kann, oder eine Trimethylen-Gruppe, die durch  
Alkyl substituiert sein kann, bezeichnet,  
X ein Sauerstoff- oder Schwefel-Atom oder die  
Gruppe

-N-R² oder -CH-R³ bezeichnet, worin  
R² ein Wasserstoff-Atom oder eine gegebenenfalls  
substituierte Alkyl-, eine Alkenyl-, eine Alkinyl- oder  
eine Acyl-Gruppe bezeichnet und  
R³ ein Wasserstoff-Atom oder eine Alkyl-Gruppe  
bezeichnet, und

Z eine gegebenenfalls substituierte 5- oder 6-  
gliedrige heterocyclische Gruppe, die wenigstens  
zwei aus Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoff-  
Atomen ausgewählte Hetero-Atome enthält, oder  
eine gegebenenfalls substituierte 3- oder 4-Pyridyl-  
Gruppe bezeichnet.

Die oben bezeichneten neuen heterocyclischen Ver-  
bindungen der Formel (I) weisen sehr stark ausgeprägte  
Eigenschaften auf.

EP 0 235 725 A3



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X	GB-A-2 126 220 (FUJIMOTO SEIYAKU) * Anspruch 3; Seite 1, Formel 3 *	1-3	C 07 D 401/06 C 07 D 417/06
X	FR-A-2 542 740 (RICHTER GEDEON VEGYESZETI GYAR RT) * Beispiel 9 *; & DE - A - 34 09801 (Kat. D)	1, 4	C 07 D 403/06 C 07 D 277/32 C 07 D 413/06 A 01 N 43/50 A 01 N 43/78
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Band 9, Nr. 241 (C-306)(1964), 27. September 1985; & JP - A - 60 100 557 (FUJIMOTO SEIYAKU), Formel 6, 04.06.1985	1	A 01 N 43/60 A 01 N 43/40 A 01 N 43/56 A 01 N 43/76 A 01 N 43/80 A 01 N 43/82
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Band 8, Nr. 122 (C-227)(1559), 8. Juni 1984; & JP - A - 59 33283 (FUJIMOTO SEIYAKU), Formel 1, 23.02.1984	1	A 01 N 43/58 A 01 N 43/54
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)			
C 07 D 401/06 C 07 D 403/06 C 07 D 413/06 C 07 D 417/06			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
BERLIN	16-02-1989	KNAACK	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		